

- (54) METHOD FOR SEPARATING PYRUVIC ACID
 (11) 1-272548 (A) (43) 31.10.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-100213 (22) 25.4.1988
 (71) MITSUI TOATSU CHEM INC (72) HIROSHI ONO(1)
 (51) Int. Cl. C07C59/19, C07C51/48

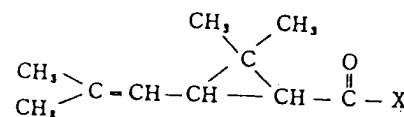
PURPOSE: To efficiently extract and separate high-purity pyruvic acid of excellent quality useful as a raw material for producing various medicines or amino acids from an aqueous solution containing the pyruvic acid in simple operation by using isopropyl acetate as an extracting solvent.

CONSTITUTION: Isopropyl acetate in a volume of preferably 0.1-50times, especially preferably 0.5-5times based on water in an aqueous solution normally containing pyruvic acid is added to the aqueous solution containing the pyruvic acid at normally 10-80°C, preferably 15-45°C and the resultant mixture is stirred, distilled and then separated under ordinary pressure or more preferably under a reduced pressure of about 50-700mmHg to remove the isopropyl acetate. Thereby, the aimed pyruvic acid is extracted and separated by batch or continuous operation. Furthermore, the resultant pyruvic acid provides small load and loss thereof in a purification step.

- (54) PRODUCTION OF TRANS-CHRYSANTHEMUM-MONOCARBOXYLIC ACIDS
 (11) 1-272549 (A) (43) 31.10.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-99962 (22) 21.4.1988
 (71) SUMITOMO CHEM CO LTD (72) TAKEO SUZUKAMO(3)
 (51) Int. Cl. C07C61/37, B01J31/02, C07C51/353, C07C67/30, C07C69/747//B01J19/12, C07B61/00

PURPOSE: To industrially and advantageously obtain the subject composed useful as a raw material for pyrethroid based insecticides by irradiating chrysanthemum-monocarboxylic acids, such as the simple cis-isomer, with light in the coexistence of an SH compound and efficiently isomerizing the above-mentioned compounds into a substance rich in the trans-isomer.

CONSTITUTION: One mol cis- or mixed cis/trans-chrysanthemum-monocarboxylic acids expressed by the formula (X is OH, halogen or 1-20C alkoxy), such as cis-chrysanthemum-monocarboxylic acid, is irradiated with light in the coexistence of an SH compound in an amount of normally 1/1000-1/4mol based on the compounds expressed by the formula in a solvent, such as toluene, in an amount of normally 0.5-100times based on the above-mentioned acids at a temperature of -30°C - the boiling point of the chrysanthemum-monocarboxylic acids expressed by the formula using a light source, such as high-pressure mercury or xenon lamp, emitting ultraviolet rays at 200-400nm wavelength for 1min-10hr and isomerized to the trans-isomer to afford the aimed compounds. Thiols, thiocarboxylic acids, dithio-acids, etc., are used as the above-mentioned SH compound and, e.g., n-butanethiol, thiophenol and thiosalicylic acid, are cited.



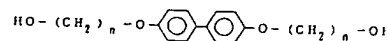
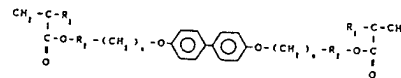
- (54) POLYMERIZABLE BIFUNCTIONAL ACRYLATE MONOMER
 (11) 1-272551 (A) (43) 31.10.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-99885 (22) 22.4.1988
 (71) DAINIPPON PRINTING CO LTD (72) TOSHIYUKI URYU(1)
 (51) Int. Cl. C07C69/54, C07C125/073, C07C125/077//C07B61/00, C08F222/20, C08F222/22, C08F222/38, C09K19/12, C09K19/30

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I (R_1 is H or CH_3 ; R_2 is a group without a substituent group or hydrocarbon group having at least one of ether, amide, ester and urethane bonds; n is 2-11).

EXAMPLE: p,p'-Di(acryloyloxyethoxy)biphenol.

USE: A polymer material, good in solvent solubility and meltability, excellent in processability, useful as liquid crystals and liquid crystal mixtures and convertible into a structure, excellent in heat resistance and having a high elastic modulus and strength.

PREPARATION: A compound expressed by formula II is reacted with, e.g., (meth)acryloyl chloride, (meth)acrylic acid or glycidyl (meth)acrylate, in the presence of a catalyst to afford the aimed compound expressed by formula I.



⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-272551

⑬ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成1年(1989)10月31日
C 07 C 69/54 125/073 125/077		Z-8018-4H Z-6761-4H 6761-4H	
// C 07 B 61/00 C 08 F 222/20 222/22 222/38	3 0 0 1 0 1	8620-4 J 8620-4 J 8620-4 J	
C 09 K 19/12 19/30		6516-4 H 6516-4 H	

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 重合性 2 官能アクリレートモノマー

⑮ 特 願 昭63-99885

⑯ 出 願 昭63(1988)4月22日

⑰ 発 明 者 瓜 生 敏 之 東京都足立区青井3-5-26-519
 ⑱ 発 明 者 安 藤 雅 之 神奈川県横浜市緑区新石川2-13-19 松本ビル301
 ⑲ 出 願 人 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外3名

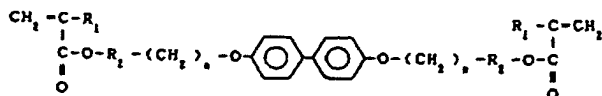
明 細 書

1. 発明の名称

重合性 2 官能アクリレートモノマー

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式 (I) で表されることを特徴とする、重合性 2 官能アクリレートモノマー。

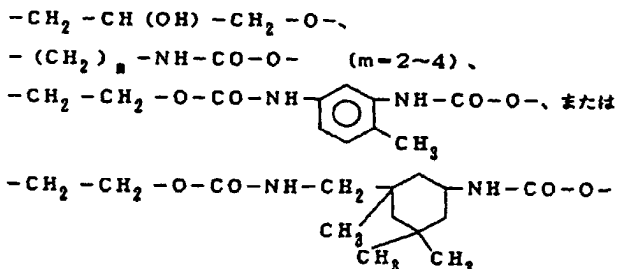


..... (I)

(但し、上式 (I) 中、R₁ は、-H または -CH₃ であり、R₂ は、無置換基であるか、エーテル結合、アミド結合、エステル結合またはウレタン結合の少なくとも 1 種を有する炭化水素基であり、n = 2 ~ 11 である。)

2. 前記一般式 (I) において、R₂ が下記の基

すなわち、



から選ばれる、請求項 1 の重合性 2 官能アクリレートモノマー。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規な重合性 2 官能アクリレートモノマーに関するものである。

〔発明の背景〕

従来、2 官能アクリレートモノマーとしては、主として、放射線および紫外線硬化型のモノマー

が多数知られているが、従来の重合性アクリレートモノマーは、アクリレート間の骨格構造が分子配向性に欠けるため、その硬化物の力学的および熱的等の諸物性において十分満足できるものはないのが現状である。

一方、力学的、熱的等の諸物性に優れた高分子材料としては、従来より全芳香族高分子、液晶高分子等が種々開発されてきた。しかしながら、これら従来の材料は溶解性および溶融性の点で劣るものが多く、そのため材料としての用途や加工性の点で大きく制限されるという問題がある。

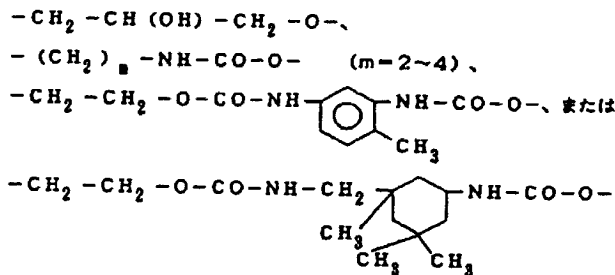
(発明の概要)

本発明は上述した点を鑑みてなされたものであり、一般の溶剤に可溶でしかも比較的低融点であり、加工性に優れた重合性アクリレートモノマーを提供することを目的とし、具体的には、液晶性を発現する骨格構造を分子中に導入することによって、その硬化樹脂の力学的、熱的等の物性において従来の2官能アクリレートモノマーを凌駕する2官能性アクリレートモノマーを提供すること

アクリレートと結合させ、メチレン基の数によっては液晶性をも有するアクリレートモノマーを合成することによって得られる。

本発明においては、上記一般式(1)において、

R₂ は、好ましくは、下記の基すなわち、



から選ぶことができる。本発明においては、

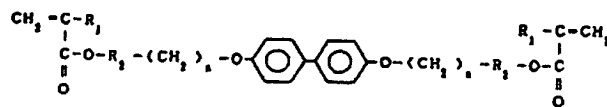
R₂ の種類に応じて種々の性質を有する重合体を得ることが可能なモノマーが得られる。

また、本発明の重合性アクリレートモノマーにおいては、上記一般式(1)中のnが奇数の場合に、液晶相として安定性に優れたものが得られるという傾向がある。

次に、本発明の重合性アクリレートモノマーの

を目的としている。

本発明に係る重合性2官能アクリレートモノマーは、下記一般式(1)で表されることを特徴としている。



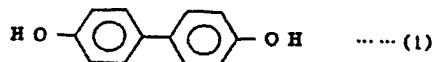
..... (1)

(但し、上式(1)中、R₁ は、-Hまたは-CH₃であり、R₂ は、無置換基であるか、エーテル結合、アミド結合、エステル結合またはウレタン結合の少なくとも1種を有する炭化水素基であり、n=2~11である。)

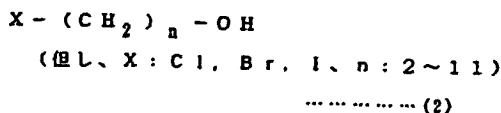
本発明の重合性アクリレートモノマーは、液晶性を付与することができるメソゲン基として知られている配向性の高いビフェニル基を、比較的分子量の低いメチレンスペーサーを介して(メタ)

製造方法について説明する。

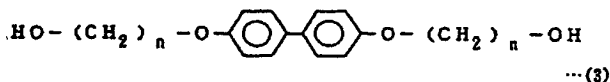
まず、下記式(1)の化合物、



をNaOH、K₂CO₃等の塩基性触媒を用いて、下記式(2)の化合物



と反応させて、下記式(3)を得る。



この化合物(3)と、たとえば、(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、イソシアネートブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル

(メタ) アクリレート/2、4-トルイレンジイソシアネート付加体、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート/イソホロンジイソシアネート付加体などを適当な触媒存在下で反応させることによって目的とする前記一般式(1)の新規化合物が得られる。

なお、上記製造方法において、 $n=4$ の化合物を得る場合においては、通常、上記式(2)の化合物の-OH基を常法に従って保護基化したのちに上記式(1)の化合物と反応させることが、好ましくない環化反応を防止し収率を向上させる上で好ましい。

本発明の重合性2官能アクリレートモノマーは、それ自体、溶媒溶解性あるいは熔融性にすぐれているので、材料としての使用に際しては、溶媒に溶かしてコーティングした後、あるいは溶融成形した後、放射線、紫外線の照射あるいは熱エネルギーの印加、あるいは触媒の添加によって重合架橋が生じ硬化され得る。

また、本発明の重合性2官能アクリレートモノ

マーは、それ自体、液晶ともなり得るが、他の液晶化合物との相溶性にもすぐれているので、他の液晶化合物との混合物としても用いられ得る。この場合、これを所望状態に架橋させることによって、2次元的不いし3次元のマイクロ構造を有する液晶構造体を形成することができ、これらの構造体は耐熱性にすぐれると共に高弾性率、高強度の構造体となり得る。

【実施例】

以下、本発明の実施例を示す。

実施例1

p, p'-ビフェノール1 mol に対してエピクロロヒドリン2.1 mol を、NaOH触媒下、エタノール中で、還流しながら20時間反応させた。反応終了後冷却し、沈澱物を再結晶法によって精製した。このようにして得られた化合物、p, p'-ジ(ヒドロキシエチルオキシ)ビフェノールの同定は、元素分析、IR、NMRで行った。収率は50%であった。

次いで、得られた上記化合物1 mol を、トリエ

チルアミン触媒下ジメチルホルムアミド中50℃で1時間、アクリル酸クロライド3 mol と反応させた。反応終了後、蒸留水を投入し、沈澱物を集めた。この反応生成物は、カラム(塩化メチレン、シリカゲル)で分離精製後、さらに再結晶により精製した。このようにして、目的とする新規化合物、p, p'-ジ(アクリロイルオキシエチルオキシ)ビフェノールを得ることができた。この反応の収率は55%であった。化学構造は下記の示す通りである。



この化合物の同定は、元素分析、IR、NMRで行った。そのデータを、それぞれ下記表1、および第1図、第2図に示す。

表1 (元素分析値)

	実測値	理論値
C	69.31	69.10
H	5.97	5.80
O	24.72	25.10

このようにして得られた化合物の特性について調べたところ以下の通りであった。

溶媒溶解性:

極性溶媒に溶解するが、特に塩素系、ケトン系、エーテル系溶剤に溶解する。

融解性:

前記一般式(1)における n が3以上の場合、100℃以下で等方性流体となる。

架橋特性:

(1) 溶媒に溶解した状態ないし熔融状態においては、5 Mradの電子線照射によって架橋反応は完了する。

(2) 固相状態での架橋反応の場合は、30 Mradまでの電子線照射によって架橋反応は完了する。

(3) 紫外線照射の場合は、触媒としてベンゾメチルケタール、ベンゾインアルキルエーテルなどを使用して硬化させることが可能である。

液晶特性:

前記一般式(1)における n が3以上の場合で、

スメクチック相を示すが、特にnの値が奇数の場合においては、液晶特性を示す温度範囲が広く、相転移熱が大きい安定なスメクチック相を示す。その他：

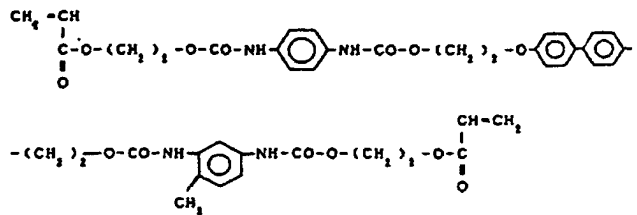
一般的なアクリレートモノマーの架橋剤として使用することが可能である。この場合、架橋手段としては電子線だけではなく、通常のアクリレートモノマーと同様の重合性を有している。特に電子線で架橋したものは、nが4以下ではほぼ完全な非晶性を示し、T_g(ガラス転移温度)は230℃以上を示す。また、nが5以上では結晶性を有し、nが6までは約250℃の融点を示す。さらに、nが7~11の場合においても160℃以上の融点を有している。

実施例2

実施例1と同様の方法で合成したP、P'-ジ(ヒドロキシエチルオキシ)ピフェノール1molを50℃でジメチルホルムアミドに溶解し、別途、常法により調製した2-ヒドロキシエチルアクリレート/2、4-トルイレンジイシアナ

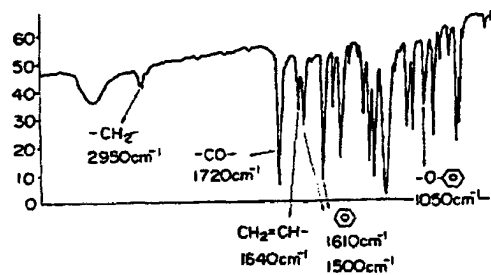
ート付加体2、1molをジブチルチンジラウレートと共に添加した。

反応終了後、水を投入し、沈殿物を集めて乾燥した。精製は、イソプロパノールからの再結晶により行った。これにより、下記に示す化学構造の化合物を得た。収率は60%であった。

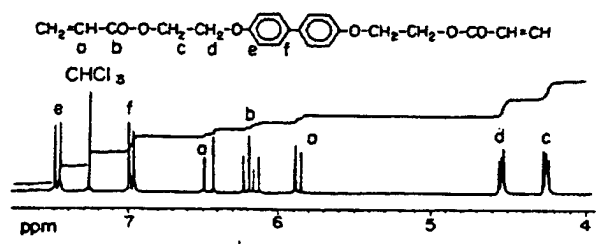


4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例に係る化合物を同定下ときのIRスペクトルの吸収曲線、第2図はNMRスペクトルの吸収曲線である。



IRスペクトル
第1図



¹H-NMRスペクトル
第2図